

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255846

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 09-059223

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

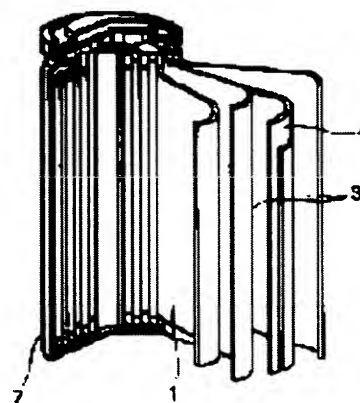
(72)Inventor : TSURUMI MICHIAKI  
NAGURA HIDEAKI  
HARADA YOSHIRO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high capacity stability and improved effective energy density by preventing the capacitive degradation of electrodes, by using a negative electrode capable of storing-releasing Li, a positive electrode containing Li and a nonaqueous electrolyte containing  $\text{LiClO}_4$  as well as  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  as electrolyte.

**SOLUTION:** A negative electrode 4 using a substance capable of storing-releasing Li, for example, Li metal, a carbonaceous material or the like as an active material and a positive electrode 1 using a laminated composite oxide or the like containing Li, Ni, B and Mn as an active material, are wound by sandwiching a separator 3, and the obtained electrode group is housed in a negative electrode can 7, and a nonaqueous electrolyte containing electrolyte is filled to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery. The electrolyte contains  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiClO}_4$  as a sub-component in the molar ratio of (1:1) to (19:1), with the total concentration of 0.5 to 2 mole/l. Thus, the reaction of the electrolyte with a current collecting body or the like and water is restrained, and the degradation of the positive electrode containing Ni as an active material can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255846

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

C

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-59223

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月13日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 鶴見 通昭

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気

化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気

化学株式会社内

(72) 発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気

化学株式会社内

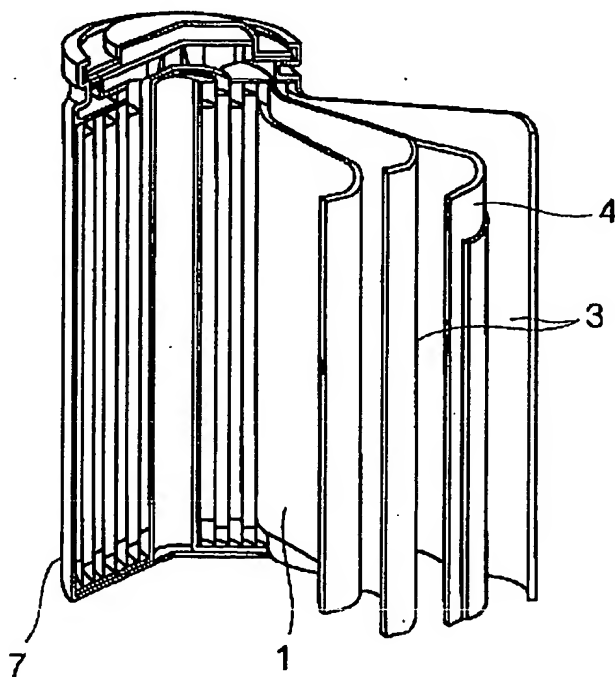
(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池の電解質にイミド塩を使用することにより、非水電解液二次電池の高容量・安定化を図り、実効エネルギー密度を向上させることを可能とする。

【解決手段】 リチウムを吸蔵放出可能な物質により構成された負極4と、ニッケルを含有する正極1を具備する非水電解液二次電池において、非水電解液の電解質に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  と  $\text{LiClO}_4$  を共存させたものを用い、正極活物質および正極集電体のアルミニウムの反応を抑制する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵放出可能な物質により構成された負極(4)と、ニッケルを含有する正極(1)と、電解質に少なくとも $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有しかつ $\text{LiClO}_4$ を含む非水電解液とを具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極(1)の活物質が、  
一般式  $\text{Li}(\text{Nix}, \text{By}, \text{Mnz})\text{O}_2$   
 $[0.65 \leq x \leq 0.94, 0.01 \leq y \leq 0.05, 0.05 \leq z \leq 0.30]$ である層状構造の複合酸化物で構成されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 正極(1)の活物質が、  
一般式  $\text{Li}(\text{Nix}, \text{Coy}, \text{Mnz})\text{O}_2$   
 $[0.45 \leq x \leq 0.80, 0.10 \leq y \leq 0.50, 0.10 \leq z \leq 0.45]$ である層状構造の複合酸化物で構成されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 負極活物質として、リチウムもしくはリチウム合金、あるいはリチウムを吸蔵放出可能な炭素質材料を用いたことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 電解質の全濃度が0.5モル/リットルから2モル/リットルであり、かつ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と副成分である $\text{LiClO}_4$ のモル比が1:1から19:1であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液の電解質にイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用可能とした非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、層状構造を有する金属酸化物系化合物を正極に、リチウムイオンを吸蔵放出する化合物を負極に用いるリチウム二次電池において、非水溶媒に溶解させる電解質には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 等のリチウム塩が用いられている。

【0003】また、正極の金属酸化物系化合物については、特に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ が4Vの起電力を有し、理論エネルギー密度が大きいため、注目されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような電解質及び正極物質との組合せの場合、次のような問題がある。

【0005】まず、 $\text{LiPF}_6$ に代表される上記系の電解質では、水が電解液中に含まれていると、それと反応を起こしてフッ化水素を発生させるという問題がある。

即ち、フッ化水素は非常に強力な酸であり、電池缶のみならず集電体、活物質すべてにとって、その機能を害する働きをする。よって、電解質から水を除去することが必要不可欠であるが、厳密な管理が必要となる上、電池内の水分等、活物質と反応性のある物質を完全に除去することは困難である。

【0006】次に、正極のリチウム酸化物については、当該正極のリチウム酸化物が、Niを含有する層状構造の複合酸化物の場合、これと水分等との反応性が大きく安定性に乏しいため、これを正極に用いた非水電解液二次電池においては、その電池容量の劣化が大きい。また、正極の分解電位が4.2V付近の低い電位にあり、これも容量の劣化を大きくしているなど、解決すべき課題を有している。

【0007】そこで、かかる電池の容量劣化をなくす上で、上記のような厳密な管理の必要がないイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を、非水電解液の電解質に使用することにより、正極活物質の安定性を向上させ、容量の安定化をはかることが考えられる。

【0008】しかし、實際上、このイミド塩が非水電解液二次電池に使用された例はない。その理由として、イミド塩を非水電解液の電解質に使用すると、正極集電体を構成しているアルミニウム箔との反応が避けられない、ということが挙げられる。本発明者等の実験においても、イミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 単独の場合、アルミニウムの腐蝕により、放電テストでの電池容量の劣化が起きること、しかし一方、水分の影響は受けにくいことが確認された。

【0009】そこで、本発明の目的は、非水電解液二次電池において、これまで実際には使用不可能であったイミド塩を非水電解液の電解質に使用可能にすること、及び、これにより、特に活物質としてNiを含有する正極で容量劣化の一因となっている水分による遊離酸の存在・発生を抑え、非水電解液二次電池の高容量・安定化を図り、実効エネルギー密度を向上させることにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、それ単独では使用が困難なイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ も、過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ の共存する電解質においては、アルミニウムの反応なしに使用することが可能となることを見出した。即ち、Niを含有する層状構造の複合酸化物より成る正極活物質を用いた電池の容量劣化が、イミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ の共存する電解質により抑制される。

【0011】具体的には、請求項1に係る本発明の非水電解液二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な物質により構成された負極と、ニッケルを含有する正極と、電解質に少なくとも $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有しかつ $\text{LiClO}_4$ を含む非水電解液とを具備する構成とした

ものである。換言すれば、電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ を含む有機電解質を用い、少なくともNiを含む正極活物質を用いるものである。

【0012】ここで、特にこの電解液は、Niの一部をコバルト・ホウ素・マンガで置換し、安定化した正極活物質と組み合わせることで、より効果的となる。

【0013】具体的には、請求項2に示すように、ニッケルを含有する正極の活物質が、

一般式  $\text{Li}(\text{Ni}_x, \text{By}, \text{Mnz})\text{O}_2$

$[0.65 \leq x \leq 0.94, \quad 0.01 \leq y \leq 0.05, \quad 0.05 \leq z \leq 0.30]$ である層状構造の複合酸化物で構成される場合や、請求項3に示すように、

一般式  $\text{Li}(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Mnz})\text{O}_2$

$[0.45 \leq x \leq 0.80, \quad 0.10 \leq y \leq 0.50, \quad 0.10 \leq z \leq 0.45]$ である層状構造の複合酸化物で構成される場合である。

【0014】このような正極活物質には、Niの一部を置換することによって、4.2V付近の電位にあった層構造の変化を抑える効果のある組成物を前記電解液と組み合わせる用いることにより、非水電解液二次電池の容量を安定化させ、実効エネルギー密度を向上させることができる。

【0015】また、電池のタイプとしては請求項4に示すように、対極の負極活物質にリチウムもしくはリチウム合金を使用するものでも良いし、あるいは、リチウムを吸蔵放出可能な炭素質材料を用いるものでも良い。

【0016】更に請求項5に示すように、電解質の全濃度は0.5モル/リットルから2モル/リットルであり、かつ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と副成分である $\text{LiClO}_4$ とのモル比が1:1から19:1の範囲とするのが望ましい。

【0017】既に述べたように、非水電解液二次電池に用いられる電解質塩には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等がある。そして、Niを含有する層状構造の複合酸化物より成る正極活物質は、有機電解液中に水分による遊離酸が存在すると、それが10ppm程度の低濃度であっても、大きな容量劣化を引き起こす。このような関係において、イミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ との組合せの電解質とした電解液を用いるときは、前記正極活物質に与える影響が小さく、電池の容量劣化を殆ど引き起こさない。

【0018】この場合、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ の濃度については、その全濃度が0.1モル/リットルから2モル/リットルであることが好ましい。その理由は、0.1モル/リットル以下の範囲及び2モル/リットルを超える範囲では、放電テストの初期から既に放電容量が小さいからである(表7参照)。より好適には、0.8モル/リットルから1.6モル/リットルの範囲である(表7参照)。

【0019】また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ の混合比は、モル比で1:1から19:1の範囲が好ましい。その理由は、このモル比が1:1より小さくなると、過塩素酸リチウムの特性に近くなり、充放電におけるサイクル特性、即ち充放電テストを一定回数繰り返した後の放電容量と、それ以後に更に所定回数繰り返した後の放電容量との比(%)が悪くなること(モル比が1:2である表5、表6参照)、また、逆にモル比が19:1を越えると、イミド塩単独の場合に近くなり、正極集電体のアルミニウム箔との反応が生じるので、初期充放電テストのときから所望の容量が得られず、サイクル特性も低下するからである。イミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ の混合比は、より好適には、上記範囲のいずれにも片寄らない5:1から15:1の範囲であることが望ましい。

【0020】上記の電解質を用いると、高い導電率が得られ、電池缶や集電体が腐食する遊離酸の影響を抑えることができる。

【0021】有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の高誘電率溶媒と、ジメチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート等の低粘度溶媒の等容量比混合液が望ましい。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0023】図1に、試作したリチウムイオン二次電池の全体の構成を、図2にその電極の構造を示す。図示するように、リチウムイオン電池は、アルミ箔から成る正極集電体2に正極活物質としてNiを含有する層状構造の複合酸化物を塗布した正極1を、その表裏に配設したセパレータ3で挟み、その一側に銅箔を負極集電体5とする負極4を配設し、これを巻回して電極群6を作製し、負極缶7内に配設した構造となっている。

【0024】電解液は、イミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ 等副成分を含む有機電解質のものである。

【0025】以下に述べる実施例1～4のうち、実施例1及び実施例2は負極が炭素質材料の場合であり、実施例3及び実施例4はこれとはタイプを異にするが負極が金属リチウムの場合である。

【0026】(1)実施例1

まず、正極1は水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )と水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、酸化コバルト( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )と二酸化マンガ(  $\text{MnO}_2$  )を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ において、表1中に示す所定のモル比となるよう秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を酸素気流中650℃の温度で24時間加熱焼成し、冷却後、粒径20μm以下に粉碎し、正極活物質を得た。

【0027】この正極活物質を91重量部、導電剤とし

てグラファイトを6重量部およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合で混合し、更に溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えて、スラリーにする。このスラリーを厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔でなる集電体の両面に均一に塗布して、乾燥する。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成形して、厚さ200 $\mu$ mの帯状正極を作った。

【0028】次に、負極は粉碎したピッチコークスを90重量部およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合し、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えてスラリーにする。このスラリーを、集電体5の厚さ10 $\mu$ mの銅箔の両面に均一に塗布して、乾燥する。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成形して、厚さ200 $\mu$ mの帯状負極を作った。各々の集電体に、上下交互となるようリードを抵抗溶接した。

【0029】次に、上記正極1および負極4に、厚さ20 $\mu$ mの微孔性ポリプロピレンフィルムから成るセパレータ3を各一枚用いて、これらを互いに積層させ巻回することによって、渦巻状の巻回電極6をつくる。これを

負極=炭素質材料

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 : \text{LiClO}_4 = 15 : 1$  [モル比]

電解液濃度 = 1.6 Mol/l

(mAh)

試作 No.	組 成 (Mol%) Li : Ni : Co : Mn	本発明の電解液		比較例(LiPF <sub>6</sub> )	
		1 st.	60 th.	1 st.	60 th.
1 *	1.05 : 0.40 : 0.00 : 0.60	170	0	55	0
2 *	1.05 : 0.40 : 0.10 : 0.50	177	0	70	0
3	1.05 : 0.65 : 0.10 : 0.25	485	475	458	258
4	1.05 : 0.80 : 0.10 : 0.10	496	488	380	366
5 *	1.05 : 0.80 : 0.00 : 0.20	433	421	355	197

\*印=発明範囲外

【0035】表1は、負極が炭素質材料の場合である。電解液は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものであり、試作例1, 2, 5が本発明の範囲外のもの、試作例3, 4が本発明の範囲内のものである。1 st, 60 thは、充放電テストにおける充放電サイクル目がそれぞれ1回目、60回目である場合の電池容量(mAh)を示す。本発明に係る試作例3, 4の充放電容量を、右側の電解液を $\text{LiPF}_6$ としたときの比較例と比べてみると、初期電池容量及びサイクル特性が共にかなり改善されており、特性にかなりの差が出ていることが分かる。

#### 【0036】(2) 実施例2

まず、正極1は水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )と水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、ほう酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )と二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )をLi:Ni:B:Mnに於いて、表2中に示す所定のモル比となるよう秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を酸素気流中650℃の温度で24時間加熱焼成し、冷却後、

電池外装缶7に挿入した。

【0030】そして、リードの先から絶縁板を通し、正極リード側の先に防爆弁を溶接した。また負極リード側は、電池外装缶の底部に溶接した。

【0031】本発明の電解質、つまり $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有しかつ $\text{LiClO}_4$ を含む電解質を電解液に溶かし、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものに調整した。また比較のため電解質に $\text{LiPF}_6$ を用いた電解液を同様に調整した。

【0032】先に調整した上記電解液を注入して、巻回電極6を含浸させ、防爆弁と閉塞用の蓋を重ね、それらの外周をガスケットで密着させ、電池外装缶でかしめ封口した。

【0033】この様にして作製した電池を、次の条件で初期容量、並びに60サイクル後の容量を測定した。この充放電テストの結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

粒径20 $\mu$ m以下に粉碎し、正極活物質を得た。この正極活物質を91重量部、導電剤としてグラファイトを6重量部およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合で混合し、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えてスラリーにする。このスラリーを厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔でなる集電体の両面に均一に塗布して、乾燥する。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成形して、厚さ200 $\mu$ mの帯状正極を作った。

【0037】次に、負極4は粉碎したピッチコークスを90重量部およびバインダとしてポリフッ化ビニリデン10を重量部の割合で混合し、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えてスラリーにする。このスラリーを厚さ10 $\mu$ mの銅箔でなる集電体の両面に均一に塗布して乾燥する。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成形して、厚さ200 $\mu$ mの帯状負極を作った。各々の集電体に、上下交互となるようリードを抵抗溶接した。

【0038】次に、上記正極および負極に厚さ20 $\mu$ m

の微孔性ポリプロピレンフィルムから成るセパレータ3を各一枚用いて、これらを互いに積層させ巻回することによって、渦巻状の巻回電極6をつくる。これを電池外装缶7に挿入した。

【0039】そして、リードの先から絶縁板を通し、正極リード側の先に防爆弁を溶接した。また負極リード側は、電池外装缶7の底部に溶接した。

【0040】本発明の電解質、つまり $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有しかつ $\text{LiClO}_4$ を含む電解質を電解液に溶かし、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものを

負極=炭素質材料

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ : $\text{LiClO}_4$ =15:1【モル比】

電解液濃度=1.6 Mol/l

試作 No.	組 成 (Mol%) Li : Ni : Co : Mn	(mAh)	
		1 st.	60 th.
6 *	1.05 : 0.40 : 0.06 : 0.55	0	0
7 *	1.05 : 0.40 : 0.00 : 0.60	177	120
8	1.05 : 0.80 : 0.05 : 0.15	495	488
9	1.05 : 0.90 : 0.02 : 0.08	503	497
10 *	1.05 : 1.00 : 0.00 : 0.00	492	387

\*印=発明範囲外

【0044】表2は、正極の組成が異なるだけで、他は表1の場合と同じである。即ち、負極が表1の場合と同じ炭素質材料の場合であり、電解液は電解質の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものである。試作例6, 7, 10が本発明の範囲外のもの、試作例8, 9が本発明の範囲内のものである。充放電サイクルが1回目、60回目について、本発明に係る試作例8, 9の充放電容量(mAh)を、上記表1の右側に示した比較例(電解液が $\text{LiPF}_6$ の場合)と比べてみると、やはり初期電池容量及びサイクル特性がかなり改善されていることが分かる。

### 【0045】(3)実施例3

まず、正極は水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )と水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、酸化コバルト( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )と二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )をLi:Ni:Co:Mnにおいて、表3中に示す所定のモル比となるよう秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を酸素気流中650℃の温度で24時間加熱焼成し、冷却後、粒径20μm以下に粉碎し、正極活物質を得た。この正極活物質を75重量部、導電剤としてアセチレンブラックを12.5重量部、結着剤としてテフロンを12.5重量部の割合で混合して、均質なペレットを作っ

に調整した。

【0041】先に調整した上記電解液を注入して、巻回電極6を含浸させ、防爆弁と閉塞用の蓋を重ね、それらの外周をガスケットで密着させ、電池外装缶7でかしめ封口した。

【0042】この様にして作製した電池を、次の条件で初期容量、並びに60サイクル後の容量を測定した。この充放電テストの結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

た。このペレットをチタンメッシュの集電体に付着させ、正極を作った。

【0046】次に、金属リチウム(もしくはリチウム-アルミニウム合金)のリボンを所定の面積で打ち抜き、負極を作った。

【0047】正負両極を、コイン型セルの底部に溶接し、対向させた。

【0048】本発明の電解質、つまり $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有しかつ $\text{LiClO}_4$ を含む電解質を電解液に溶かし、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものに調整した。また比較のため電解質に $\text{LiPF}_6$ を用いた電解液を同様に調整した。

【0049】次に、上記正極および負極の間に、20μmの微孔性ポリプロピレンフィルムから成るセパレータを挟み、先に調整した上記電解液を注入して、それらの外周をガスケットで密着させ、かしめ封口した。

【0050】この様にして作製したコイン型セルを用い、次の条件で初期容量、並びに60サイクル後の容量を測定した。この充放電テストの結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

負極=金属リチウム

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 : \text{LiClO}_4 = 15 : 1$  [モル比]

電解液濃度=1.6 Mol/l

(mAh/g)

試作 No.	組 成 (Mol%) Li : Ni : Co : Mn	本発明の電解液		比較例(LiPF <sub>6</sub> )	
		1 st.	60 th.	1 st.	60 th.
11*	1.05 : 0.40 : 0.00 : 0.60	45	0	15	0
12*	1.05 : 0.40 : 0.10 : 0.50	48	0	28	0
13	1.05 : 0.65 : 0.10 : 0.25	173	134	22	58
14	1.05 : 0.80 : 0.10 : 0.10	180	152	87	73
15*	1.05 : 0.80 : 0.00 : 0.20	153	115	146	82

\*印=発明範囲外

【0052】表3は、負極が金属リチウムで、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものである。試作例11, 12, 15が本発明の範囲外のもの、試作例13, 14が本発明の範囲内のものである。充放電サイクルが1回目, 60回目の場合について、本発明に係る試作例13, 14の充放電容量(mAh)を、右側の比較例(電解液が $\text{LiPF}_6$ の場合)と比べてみると、初期電池容量及びサイクル特性の顕著な改善が見られる。

【0053】(4)実施例4

まず、正極は水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )と水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、ほう酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )と二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )をLi:Ni:B:Mnに於いて、表4中に示す所定のモル比となるよう秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を酸素気流中650°Cの温度で24時間加熱焼成し、冷却後、粒径20μm以下に粉碎し、正極活物質を得た。この正極活物質を75重量部、導電剤としてアセチレンブラックを12.5重量部、結着剤としてテフロンを12.5重量部の割合で混合して、均質なペレットを作った。このペレットをチタンメッシュの集電体に付着さ

負極=金属リチウム

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 : \text{LiClO}_4 = 15 : 1$  [モル比]

電解液濃度=1.6 Mol/l

(mAh/g)

試作 No.	組 成 (Mol%) Li : Ni : Co : Mn	本発明の電解液	
		1 st.	60 th.
16*	1.05 : 0.40 : 0.05 : 0.55	20	0
17*	1.05 : 0.40 : 0.00 : 0.60	57	32
18	1.05 : 0.80 : 0.05 : 0.15	165	155
19	1.05 : 0.90 : 0.02 : 0.08	186	173
20*	1.05 : 1.00 : 0.00 : 0.00	183	116

\*印=発明範囲外

【0060】表4は、正極の組成が異なるだけで、他は表3の場合と同じである。即ち、負極が金属リチウムの場合であり、電解液は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものである。試作例16, 17, 20が本発明の範囲外のもの、試作例18, 19が本発明の範囲内のものである。充放電サイクルが1回目, 60回目につい

せ、正極を作った。

【0054】次に、金属リチウム(もしくはリチウム-アルミニウム合金)のリボンを所定の面積で打ち抜き、負極を作った。

【0055】正負両極を、コイン型セルの底部に溶接し、対向させた。

【0056】本発明の電解質、つまり $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有しかつ $\text{LiClO}_4$ を含む電解質を電解液に溶かし、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiClO}_4$ のモル比が15:1、電解液濃度が1.6 Mol/lのものに調整した。

【0057】次に、上記正極および負極の間に、20μmの微孔性ポリプロピレンフィルムから成るセパレータを挟み、先に調整した上記電解液を注入して、それらの外周をガスケットで密着させ、かしめ封口した。

【0058】この様にして作製したコイン型セルを用い、次の条件で初期容量、並びに60サイクル後の容量を測定した。この充放電テストの結果を表4に示す。

【0059】

【表4】

て、本発明の試作例18, 19の充放電容量(mAh)を、上記表3の右側の比較例(電解液が $\text{LiPF}_6$ の場合)と比べてみると、やはり初期電池容量及びサイクル特性がかなり改善されていることが分かる。

【0061】(5)他の試作例

表5, 表6は、負極に金属リチウムを用いた上記表3, 表4のケースにおいて、電解液のイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}$

3.  $\text{SO}_2$ )<sub>2</sub> と過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$  のモル比を1:2に変えた場合のデータである。

【0062】

【表5】

負極=金属リチウム

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 : \text{LiClO}_4 = 1:2$  (モル比)

電解液濃度=1.6 Mol/l

(mAh/g)

試作 No.	組成 (Mol%) Li : Ni : Co : Mn	本発明の電解液	
		1 st.	60 th.
21*	1.05 : 0.80 : 0.10 : 0.10	174	86

\*印=発明範囲外

【0063】

【表6】

負極=金属リチウム

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 : \text{LiClO}_4 = 1:2$  (モル比)

電解液濃度=1.6 Mol/l

(mAh/g)

試作 No.	組成 (Mol%) Li : Ni : Co : Mn	本発明の電解液	
		1 st.	60 th.
22*	1.05 : 0.80 : 0.02 : 0.08	177	88

\*印=発明範囲外

【0064】上記表5、表6のデータを、既に述べた表3の試作ナンバー14及び表4の試作ナンバー19と比較して分かるように、表5、表6の如くイミド塩と過塩素酸リチウムのモル比を1:2まで小さくした場合、その充放電テストの結果は、モル比が15:1の場合より60回目の充放電容量 (mAh) がかなり小さくなって、サイクル特性の悪化が顕著となり、従来の比較例とほぼ同じになってしまう。これは、イミド塩  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  と過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$  のモル比が1:1より小さくなると過塩素酸リチウムの特性に近くなるためと考えられる。従って、電解液の  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  と  $\text{LiClO}_4$  のモル比は、1:1までに止めるのがよい。また実験例としては示していないが、逆にイミド塩と過塩素酸リチウムのモル比が19:

1を越えると、イミド塩単独の場合に近くなり、正極集電体のアルミニウム箔の腐蝕が生じるので、初期充放電テストのときから所望の容量が得られず、サイクル性も低下する。よって、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  と  $\text{LiClO}_4$  の混合比は、モル比で1:1から19:1の範囲が好ましく、より好適には、上記範囲のいずれにも片寄らない5:1から15:1の範囲であることが望ましい。

【0065】表7は、電解液のイミド塩  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  と過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$  の全濃度 (Mol/l) の値を変化させたときの、初期の放電容量 (%) について示したものである。

【0066】

【表7】

負極=金属リチウム

電解液  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 : \text{LiClO}_4 = 1:2$  (モル比)

電解液濃度=1.6 Mol/l

全濃度について

(%)

	電解液濃度 (mol/l)	1 st.
*	0.1	67
	0.6	86
	1.0	96
	1.6	100
	1.8	94
	2.0	83
*	2.5	29

\*印=発明範囲外

【0067】表7から、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  と  $\text{LiClO}_4$  の濃度については、その全濃度が0.1 (Mol/l) から2 (Mol/l) の範囲とするのが好ましいことが分かる。0.1 (Mol/l) 以下の範囲及び2 (Mol/l) を越える範囲では、放電テストの初期から既に放電容量が80%を下回ってしまうからである。また、この表7から、より好適な濃度は、0.8 (Mol/l) から1.6 (Mol/l) の範囲であることが分かる。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、次のような優れた効果が得られる。

【0069】(1) 請求項1に記載の非水電解液二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な物質により構成された負極と、ニッケルを含有する正極と、電解質に少なくとも  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を含有しかつ  $\text{LiClO}_4$  を含む非水電解液とを具備するものである。単独では使

用が困難なイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が、過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ との共存により、集電体のアルミニウムとの反応を抑えて使用可能となるものであり、特に活物質としてNiを含有する正極で、容量劣化の一因となっている、水分による遊離酸の存在・発生を抑え、電池の容量減少を抑えることができる。従って、この電解液を、Niを含有する層状構造の複合酸化物より成る正極活物質を用いた二次電池に用いることにより、その容量の安定化と実効エネルギー密度の向上とを図り、従来とは格段に相違する高エネルギー密度の電池特性を得ることができる。

【0070】(2)特に、この電解液の作用は、請求項2、請求項3に記載のように、Niの一部をコバルト・ホウ素・マンガで置換し、分解電位を上げた正極活物質と組み合わせることで、より効果的となり、非水電解液二次電池の、容量を安定化させ、実効エネルギー密度を向上させることができる。

【0071】(3)更に、この作用効果は、請求項4に記載のように、電池のタイプが、対極の負極活物質にリチウムもしくはリチウム合金を使用するもの、あるいは、リチウムを吸蔵放出可能な炭素質材料を用いるも

の、のいずれでも得られる。

【0072】(4)また、上記作用効果は、請求項5に記載のように、電解質の全濃度が0.5から2モル／リットルであり、かつ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と副成分である $\text{LiClO}_4$ のモル比が1:1から19:1の範囲にあるように調整することにより、特に顕著なものとなり、実際的な非水電解液二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

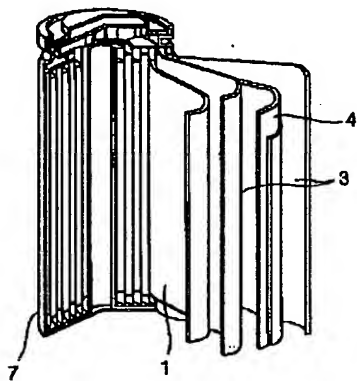
【図1】本発明の一実施例にかかる非水電解液二次電池を一部展開して断面で示した図である。

【図2】図1の非水電解液二次電池の電極構造を示した斜視図である。

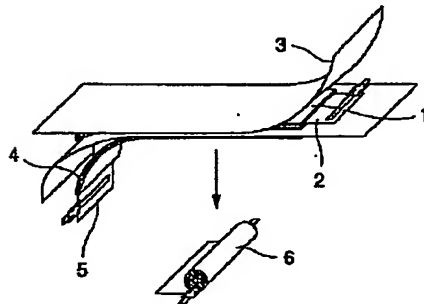
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極集電体
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 負極集電体
- 6 電極群
- 7 負極缶

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**